

A7
D3

FORMATION OF CHEMICAL FILM ON ALUMINUM SURFACE

Publication number: JP54031042 (A)

Publication date: 1979-03-07

Inventor(s): UCHIYAMA TOSHIMITSU; HASEGAWA MINORU; ISOYAMA EIZOU; TAKENAKA HIROICHI

Applicant(s): SHOWA DENKO KK; SHOWA ALUMINIUM CO LTD

Classification:

- international: **B05D7/14; C23C22/00; C23C22/66; B05D7/14; C23C22/00; C23C22/05; (IPC1-7): B05D3/10; C23F7/06**

- European: **C23C22/66**

Application number: JP19770096681 19770811

Priority number(s): JP19770096681 19770811

Also published as:

JP60043434 (B)

JP1322382 (C)

Abstract of JP 54031042 (A)

PURPOSE: To form a film having enhanced corrosion resistance suitable for use as a coating ground on the surface of aluminum by surface treating the aluminum with a film forming bath of regulated PH contg. an aluminate and lithium or its salt in a suitable concn.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭54—31042

⑫Int. Cl.²

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和54年(1979)3月7日

C 23 F 7/06

12 A 41

7537—4K

B 05 D 3/10

24(7) A 12

6683—4F

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮アルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法

堺市海山町 6 丁 224 番地 昭和
アルミニウム株式会社内

⑯特 願 昭52—96681

⑰発 明 者 竹中博一

⑱出 願 昭52(1977)8月11日

堺市海山町 6 丁 224 番地 昭和
アルミニウム株式会社内

⑲発 明 者 内山利光

⑳出 願 人 昭和電工株式会社

堺市海山町 6 丁 224 番地 昭和
アルミニウム株式会社内東京都港区芝大門一丁目13番 9
号

同 長谷川実

同 昭和アルミニウム株式会社

堺市海山町 6 丁 224 番地 昭和
アルミニウム株式会社内

堺市海山町 6 丁 224 番地

同 磯山永三

㉑代 理 人 弁理士 岸本守一 外 2 名

明 細 書

1 発明の名称

アルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法

2 特許請求の範囲

アルミン酸塩を 0.001～0.5 モル/ℓ とリチウムまたはその塩を 0.005～0.2 モル/ℓ 含有しかつ pH が 8～13 の範囲に調整せられた皮膜形成処理液を用いてアルミニウム表面を処理することを特徴とするアルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法。

3 発明の詳細な説明

この発明は、アルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法に関する。

この明細書において、「アルミニウム」なる用語は、純アルミニウムはもとより、少量の不純物を含む市販のアルミニウムやアルミニウム

が大部分を占めるアルミニウム合金をも含むものとす。

脱イオン水や蒸留水を用いてアルミニウムを加熱処理すると、アルミニウム表面にペーマイト ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) 皮膜が形成されることは古くからよく知られているところである。そして最近では、脱イオン水や蒸留水にアンモニアやアミン類のようなアルカリ性物質を少量添加して微アルカリ性処理液を調製し、これを用いてペーマイト皮膜を形成する方法が知られている。この方法は、主に風呂釜やラジエーターに用いられるアルミニウム製熱交換器に耐食処理として施され、またクロメート法のように公害問題を生じるおそれがないためこれに代つて塗装の下地処理にも利用されてきていた。

しかし、ペーマイト処理やこれに類するアル

カリ系処理は、高温でかつ長時間行う必要があり、そのため耐食性能は良好であつても、特に塗装用下地処理として行う場合には、コイル処理やスプレー処理などの連続的皮膜形成処理において作業性が劣り、さらに形成された塗膜の密着性についても加工性等の点で問題があつて、十分な性能を有していないものであつた。

この発明は、上記の点に鑑みてなされ、上記欠点を克服することを目的とするものであり、ペーマイト処理のような高温処理を必要とせず、クロメート処理と同様 25℃程度の常温処理が可能であり、しかも公害問題の生じるおそれがないという特徴を有するものである。

すなわち、この発明は、アルミン酸塩を 0.001 ~ 0.5 モル/ℓ とリチウムまたはその塩を 0.005 ~ 0.2 モル/ℓ 含有しかつ pH が 8 ~ 13 の範

密着性および耐食性の優れた皮膜が形成される。

アルミン酸塩の含有量が 0.001 ~ 1.5 モル/ℓ の範囲に限定され、またリチウム塩の含有量が 0.005 ~ 0.2 モル/ℓ の範囲に限定される理由は、各含有量がそれぞれ上記各範囲の下限未満である場合には、化成皮膜の形成が十分に進まず、そのため塗膜密着性および耐食性に優れた皮膜が得られず、また逆に各含有量がそれぞれ上記各範囲の上限を越える場合には、アルミン酸イオンの処理液中における安定性が低下して水酸化アルミニウムの沈澱が生じ、これが皮膜表面に付着したりして塗膜の密着性を低下させるためである。特に好ましい含有量範囲はアルミン酸塩 0.005 ~ 0.1 モル/ℓ、リチウム塩 0.01 ~ 0.1 モル/ℓ である。

この発明において、処理液成分としてアルミ

特開昭54-31042(2)

ニウム表面を処理することを特徴とするアルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法である。

この発明の方法に適用されるアルミニウムの形態は特に限定されず、その例としてはアルミニウム製の板材、押出型材、アルミニウム粉体などが挙げられる。

アルミン酸塩の例としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどが挙げられるが、これらのほか処理液中でアルミン酸イオンとして存在するものであればよい。

リチウム塩の例としては、塩化物、ヨウ化物などのハロゲン化リチウムや、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シユウ酸塩、硫酸塩などのリチウム塩が挙げられる。特に硝酸リチウム、塩化リチウム、酢酸リチウムを用いた場合には均一で塗膜

ン酸塩とリチウムまたはその塩は必須成分であるが、特にアルミン酸塩の効果としては、生成皮膜の凝集力を向上させ、塗膜密着性を著しく良好にすると同時に生成皮膜の均一性を増し、皮膜生成処理の再現性を著しく良好にすることなどが挙げられる。そして仮にアルミン酸塩を含まない場合には、皮膜の凝集力が弱くて良好な密着性が得られないのである。したがつて、処理液成分として必須であるアルミン酸イオンおよびリチウムイオンを安定に共存させ、凝集力の強い均一な皮膜を形成させるためには、処理液の安定性向上に効果のあるキレート剤を添加するのが望ましい。このキレート剤の例としては、シユウ酸等のカルボン酸類およびその塩類、クエン酸、酒石酸等のオキシカルボン酸類およびその塩類、EDTA 等のポリアミノカルボン酸

類およびその塩類、ソルビット、マンニット等の多価アルコール類、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミン類が挙げられる。キレート剤の添加量はその種類により異なり、またその効果も一様ではない。

pH の調整は、pH 調整剤として適当な塩基性物質を処理液に添加することによつて行われる。pH 調整剤の例としては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物やアンモニア水および有機アミン類が挙げられる。有機アミン類などについては、処理液の安定性をはかるキレート剤と pH 調整剤の両者の役割を兼ねそなえさせることも可能である。pH の値が 8 ~ 13 の範囲に限定される理由は、上記範囲の下限未満では皮膜形成反応が十分に進行せず、また逆に上記範囲の上限を越えると皮膜

耐食性を一層向上させるためには加圧蒸気で処理されることが好ましい。また、形成された皮膜の塗膜に対する密着性をさらに向上させるためには、この発明の方法が施こされたアルミニウムをまず 150℃以上好ましくは 300℃付近で加熱処理し、ついで、塗装を施すか、またはこの発明の施こされたアルミニウムにまず塗装を施し、ついで、アルミニウムを上記のように加熱処理するのがよい。こうして加熱処理を施すと密着性のみならず、化学皮膜自身の耐酸性や耐塩基性などの耐薬品性も向上する。

この発明は以上のとおり構成されているので、従来のペーマイト処理およびリチウム塩を含むアルカリ系処理とは異なり、処理時間の短縮および低温処理、特に常温における処理が可能であつて、作業能率の向上を図ることが出来る。

の形成よりもアルミニウムの溶解の方が速く進行してしまつて皮膜が形成されないからである。特に好ましい pH 範囲は 10 ~ 12 である。

皮膜形成処理液を用いるアルミニウム表面の処理は通常は処理液に処理すべきアルミニウムを浸漬する方法により行われるが、その他、アルミニウム表面に処理液をスプレーするか、またはハケなどで塗付ける方法によつて行われてもよい。

処理時間は 10 秒 ~ 3 分間が好ましいが、この範囲外であつてももちろん良い。処理液の温度は特に限定はないが、常温処理が可能であり、温度上昇により反応性が増大するため、処理時間との関係で適宜選ばれる。もともと特に 25℃ ~ 60℃ が好ましい。

この発明により形成された化成皮膜は、その

そして形成された化成皮膜は優れた耐食性を有し、また特に塗装の下地皮膜として好適な性質を有するものである。以下、この発明の実施例を示すが、もとよりこの発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(以下 余 白)

実施例

実施例番号	処理液組成(モル%)	処理液のpH (pH調整剤)	処理温度 (°C)	処理時間 (秒)
1	NaAlO ₂ (0.01) LiNO ₃ (0.02)	11.5 (LiOH)	40	60
2	KAlO ₂ (0.005) + LiCl (0.02)	11.0 (NaOH)	50	30
3	NaAlO ₂ (0.01) + LiNO ₃ (0.05) + トリエタノールアミン(0.02)	11.2 (LiOH)	60	180
4	NaAlO ₂ (0.01) + LiNO ₃ (0.02) + ショウ酸ソーダ(0.01)	12.0 (LiOH)	30	60
5	KAlO ₂ (0.02) + 酢酸リチウム(0.1) + マンニツト (0.02)	11.5 (KOH)	60	180
比較例	ベーマイト法 トリエタノールアミン (0.02)	約 10	95 °C 以上	20 分
	クロマト法 アロジン(2%)	約 3	30	180 分
A 法	LiNO ₃ (1.0) + NaOH (1.0)	14 以上	70	20 分
B 法	LiNO ₃ (0.01) + トリエタノールアミン(0.2)	約 10	90	15 分

A 法	微灰色	70	500	はかれが自立つ (50/100)	孔食発生なし	ほとんど孔食発生なし	鱗片状
B 法	透明 (無色)	20	600	全くはかれなし (100/100)	わずかに孔食発生	浅い孔食がわずかに発生	針状 (ベーマイト生成法)

(以下全白)

皮膜性能試験

試験項目 処理例	外観	※1)	※2)	※3)	※4)	※5)	走査型電子顕微鏡による皮膜の表面形態
		皮膜重量 (mg/cm ²)	A-β-ポリエチレン剥離強度 (g/cm)	基盤目テスト	海水腐蝕試験 (250時間)	孔食発生促進液による浸漬試験 (50時間)	
実施例1	透明 (無色)	10	1000	全くはかれなし (100/100)	ほとんど孔食発生なし	ほとんど孔食発生なし	花弁状 〜微状
実施例2	〃	7	900	〃	〃	〃	〃
実施例3	乳白色	20	1000	〃	孔食発生なし	孔食発生なし	〃
実施例4	透明 (無色)	10	900	〃	ほとんど孔食発生なし	ほとんど孔食発生なし	〃
実施例5	乳白色	22	1000	〃	孔食発生なし	孔食発生なし	〃
ベーマイト	透明 (無色)	14	700	〃	わずかに孔食発生	浅い孔食がわずかに発生	針状
クロマト	淡黄色	—	600	〃	〃	〃	—

※1) 皮膜重量測定… JISH 8680「陽極酸化皮膜厚さ試験方法」における皮膜重量試験方法に準じて行つた。

※2) A-ポリエチレン…処理試料にポリエチレンを、温度 190 °C、圧力 5 kg/cm²、加圧時間 5 分間の接着条件で溶融圧着し、その後 180 °C の剥離を行つた。

※3) 基盤目テスト…処理試料に常乾アクリル樹脂を塗布し、その塗装表面に 100 個のクロスカットを入れてセロテープによつて剥離テストを行い、剥れた個数を調べた。

特開昭54-31042(5)

自発補正

手続補正書

昭和53年3月14日

特許庁長官 熊谷善二 殿

※4) 塩水噴霧試験… JIS Z 2371「塩水噴霧試験方法」に準じて行つた。

※5) 孔食発生促進試験… NaOH (0006重量%) と $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0005重量%) を含む試験液に試験料を浸漬することにより行つた。

以上

特許出願人 昭和電工株式会社 (外1名)

代理人 岸本守一 (外2名)

1. 事件の表示 昭和52年特許願第96681号
2. 発明の名称 アルミニウム表面に化成皮膜を形成する方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都港区芝大門一丁目13番9号
氏名・名称 ショウワデンコウ 昭和電工株式会社
4. 代理人 外1名
住 所 大阪市南区穀谷西之町57番地の6 イナビル5階
電 話 大阪 (252) 2436・4387
氏 名 (2441) 弁護士 岸本守一 (外2名)
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄。
8. 補正の内容

別 添

補正の内容

明細書第11頁の表中、実施例番号4の欄

4	NaAlO_2 (0.01)	12.0 (LiOH)	30	60
	+			
	LiNO_3 (0.02)			
	+			
	シヨウ酸ソーダ (0.01)			

を

4	NaAlO_2 (0.01)	12.0 (LiOH)	30	60
	+			
	LiNO_3 (0.02)			
	+			
	シヨウ酸ソーダ (0.01)			

と訂正する。

以上